UEBER

PARADIBROMCHINOLIN.

INAUGURAL-DISSERTATION

VERFASST UND DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTAET

DER

KGL. JULIUS-MAXIMILIANS-UNIVERSITÄT WÜRZBURG

ZUR

ERLANGUNG DER DOCTORWÜRDE

VORGELEGT VON

SIGMUND METZGER

AUS

NÜRNBERG.

WÜRZBURG.

BECKER'S UNIVERSITÄTS-BUCHDRUCKEREI

1884.

UEBER

PARADIBROMCHINOLIN.

INAUGURAL-DISSERTATION

VERFASST UND DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTAET

DER

KGL. JULIUS-MAXIMILIANS-UNIVERSITÄT WÜRZBURG

ZUR

ERLANGUNG DER DOCTORWÜRDE

VORGELEGT VON

SIGMUND METZGER

AUS

NÜRNBERG.

WÜRZBURG.

BECKER'S UNIVERSITÄTS-BUCHDRUCKEREI

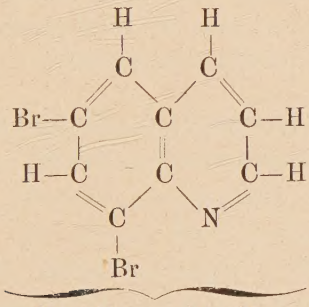
1884.

Nachstehende Arbeit wurde im Laboratorium des Herrn Professor Dr. *Medicus* begonnen und in dem des Herrn Professor Dr. *Wislicenus* vollendet. Diesen meinen hochverehrten Lehrern spreche ich für das mir stets entgegengebrachte Wohlwollen und die mir während meiner Studienzeit in reichstem Maasse gewährte Unterstützung meinen innigsten Dank aus.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41549818_0434

Bis jetzt sind zwei Dibromchinoline bekannt und zwar das von *La Coste* durch direkte Einwirkung von Brom auf salzsaures Chinolin erhaltene α-Dibromchinolin[1]), von welchem man die Stellung der Bromatome nicht kennt, und das von demselben Chemiker aus Metadibromanilin, Glycerin, Nitrobenzol und Schwefelsäure gewonnene Metadibromchinolin[2]), dessen Constitution durch folgendes Schema veranschaulicht wird:



Metadibromchinolin.

Es wurde versucht, ein weiteres Dibromchinolin zu gewinnen, in welchem die Stellung der Bromatome durch die Synthese festgestellt war.

---

[1]) La Coste Ber. der deutsch. Chem.-Ges. XIV. 917.

[2]) La Coste Ber. XV. 559.

Als Ausgangsmaterial diente der innerhalb eines Grades (80—81°) siedende Antheil krystallisirten Benzols des Handels.

Darstellung von Paradibrombenzol.

400 g Benzol wurden bei Siedehitze 48 Stunden lang der Einwirkung der 8 fachen Menge Broms ausgesetzt nach dem von *Riese*[1]) modificirten *Riche* und *Bérard*'schen Verfahren. Nach 48 stündigem Erwärmen wurde das überschüssige Brom abdestillirt und der Retorteninhalt ausgegossen. Derselbe erstarrte zu einer braunen Masse, welche weitaus zum grössten Theile aus Para-, zum geringeren aus Orthodibrombenzol bestand. Das bei gewöhnlicher Temperatur flüssige Orthodibrombenzol wurde der Hauptmenge nach von dem erst bei 89° schmelzenden Paradibrombenzol durch scharfes Auspressen entfernt, und das so gewonnene, rohe Paradibrombenzol durch Uebertreiben mit Wasserdämpfen und darauffolgendes Umkrystallisiren aus heissem Alkohol gereinigt.

Darstellung von Mononitroparadibrombenzol und Monamidoparadibrombenzol.

Das durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigte Paradibrombenzol wurde nun in der von *Meyer & Stüber*[2]) angegebenen Weise nitrirt, indem es in solcher Menge der Einwirkung kochender, concentrirter Salpetersäure ausgesetzt wurde, als die Salpetersäure eben noch zu lösen vermochte.

Beim Eingiessen des Reaktionsgemisches in kaltes Wasser schied sich Mononitroparadibrombenzol als

---

[1]) Riese Ann. Chem. & Pharm. 164. 161.

[2]) Meyer & Stüber Ann. 165. 180.

hellgelbe Masse aus, welche auf dem Filter gesammelt und mit Wasser gewaschen wurde. Das so gereinigte Mononitroparadibrombenzol wurde nun mit Zinn und conc. Salzsäure reducirt, die Reaktionsmasse mit gelöschtem Kalk neutralisirt und das dadurch in Freiheit gesetzte Dibromanilin mit den Wasserdämpfen übergetrieben.

Darstellung von Paradibromchinolin.

Das Paradibromanilin bildete das eigentliche Ausgangsmaterial zur Gewinnung des bereits erwähnten Paradibromchinolins. 51 g Paradibromanilin wurden mit 12 g Nitrobenzol, 60 g Glycerin und 50 g engl. Schwefelsäure am Rückflusskühler in einem geräumigen Kolben über freiem Feuer erhitzt. Nach 5—10 Minuten langem Erhitzen gerieth das Reaktionsgemisch in stürmisches, ziemlich lange andauerndes Sieden; durch weiteres (5 stündiges) Erwärmen wurde die Einwirkung so weit geführt, dass nur wenig unzersetztes Nitrobenzol in der Reaktionsmasse vorhanden war. Auch hier zeigte sich, dass die von *La Coste*[1]) zuerst in Vorschlag gebrachte Methode bezüglich der Verwendbarkeit des Nitrobenzols bei Chinolinsynthesen anstatt der der Amidoverbindung entsprechenden Nitroverbindung einer allgemeinen Anwendung fähig ist.

Durch die mit dem mehrfachen Volumen Wasser verdünnte Reaktionsmasse wurde ein kräftiger Dampfstrom geleitet, um unzersetztes Nitrobenzol überzutreiben. Die Quantität des so erhaltenen Nitrobenzols war äusserst gering, dagegen gingen bald mit den Wasserdämpfen im Kühlrohr erstarrende, farblose Krystallnadeln über. Dass dieselben nicht etwa aus

[1]) La Coste Ber. XV. 558.

unzersetztem Dibromanilin bestanden, wurde nachgewiesen durch eine Schmelzpunktsbestimmung, welche mit der durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigten Substanz ausgeführt wurde. Der Schmelzpunkt lag bei 127—129°, während der des Paradibromanilins bei 50—51°, also beträchtlich niedriger, liegt.

Da die meisten der bekannten halogensubstituirten Chinoline mit Wasserdämpfen flüchtig sind, wurde versucht, das erwartete Dibromchinolin nach Zusatz von Natronlauge bis zum Eintritt der alkalischen Reaktion, wobei eine grosse Masse harzartiger Substanz abgeschieden wurde, ebenfalls durch Uebertreiben mit Wasserdämpfen zu gewinnen. Die dabei erhaltene Menge Dibromchinolin war jedoch so gering, dass von einer weiteren Gewinnung durch diese Methode Abstand genommen wurde. Das Reaktionsgemisch wurde mit Aether extrahirt, die ätherische Schicht abgezogen und der Aether dann abdestillirt, wobei eine braune, mit Krystallnadeln durchsetzte Masse zurückblieb, welche wiederholt mit siedendem Alkohol behandelt wurde. Der erste alkoholische Auszug war tief dunkelbraun gefärbt und hinterliess beim Verdunsten des Alkohols hauptsächlich harzartige Massen. (Obgleich fast sämmtliches Nitrobenzol in Reaktion getreten war, wurde kein Chinolin erhalten, so dass auch dieser Versuch zu Gunsten der von *Döbner & Miller*[1]) und von *La Coste*[2]) ausgesprochenen Ansicht spricht, nach welcher bei der Chinolinsynthese in erster Linie das Anilin in Reaktion tritt, während dem Nitrobenzol eine mehr oxydirende Wirkung zukommt.) Die späteren alko-

[1]) Döbner & v. Miller Ber. XIV. 2815.

[2]) La Coste Ber XV. 558.

holischen Auszüge zeigten eine um so hellere Farbe, je weiter sie von dem erst erhaltenen abstanden und hinterliessen auch beim Verdunsten des Alkohols Krystalle, welche nach öfterem Umkrystallisiren aus Alkohol bei 127—129° constant schmolzen. Trotzdem sich die Substanz aus Alkohol in weissen Nadeln abschied, konnte dieselbe doch nicht rein weiss erhalten werden. Nach verschiedenen Versuchen gelang es endlich, auf eine etwas später beschriebene Methode, die Krystalle vollständig farblos, vom Schmelzpunkt 127—128° zu erhalten.

Das Paradibromchinolin krystallisirt in langen, weissen Nadeln, lässt sich mit Wasserdämpfen übertreiben, schmilzt bei 127—128° und ist unzersetzt flüchtig. Es ist unlöslich in Wasser, ätzenden wie kohlensauren Alkalien, leicht löslich in Säuren, (besonders in Mineralsäuren) Aether, Alkohol, Benzol, Ligroïn etc. etc.

Behufs Analyse der erhaltenen Verbindung wurde zunächst eine von *Jacobsen*[1]) in Vorschlag gebrachte Methode angewandt, nämlich Glühen des Chromates und Wägen des zurückgebliebenen Chromoxydes. Das chromsaure Salz wurde erhalten durch Eingiessen einer salzsauren Lösung des Dibromchinolins in eine abgekühlte Lösung von Kaliumbichromat. Es schied sich dabei in Form eines kleinkrystallinischen, lebhaft orangeroth gefärbten Pulvers aus, welches von der Lösung durch Absaugen mit Hülfe der Wasserluftpumpe getrennt und dann im Vacuum über Schwefelsäure bis zu constantem Gewicht getrocknet wurde.

---

[1]) Jacobsen Ber. XVI. 1084.

0,2398 gr Chromat hinterliessen beim Glühen im Porzellanschiffchen 0,0458 g Chromoxyd.

	Berechnet:	Gefunden:
	Cr_2O_3	
$(C_9H_5Br_2N)_2H_2Cr_2O_7$	19,19%	19,10%

Paradibromchinolinchromat wird schon durch kaltes, viel leichter durch warmes Wasser zersetzt in freie Base und Chromsäure. Auf diese Thatsache wurde eine Reinigungsmethode gegründet, da zu erwarten war, dass die Chromsäure oxydirend wirke auf die sonst schwer zu beseitigenden, geringen Mengen braun gefärbter Substanz. Der Versuch bestätigte diese Annahme vollkommen. Paradibromchinolin wurde in salzsaurer Lösung kurze Zeit mit Kaliumbichromatlösung gekocht, dann wurde Natronlauge bis zum Eintritt der alkalischen Reaktion zugesetzt. Die hiebei in Flocken sich abscheidende Masse wurde nach dem Auswaschen mit Wasser mit siedendem Alkohol behandelt, wobei schmutzig grünes Chromhydroxyd zurückblieb, während die Lösung beim Verdunsten des Alkohols Krystalle hinterliess, welche nach einmaligem Umkrystallisiren rein weiss, vom Schmelzpunkt 127—128° erhalten wurden.

Von der leichten Zersetzbarkeit des Dibromchinolinchromates wurde weitere Anwendung gemacht zum Zwecke der Gewinnung des Paradibromchinolins selbst. Bei der Extraction mit Aether wurde aus dem mit Natronlauge versetzten Reaktionsgemisch verhältnissmässig wenig Dibromchinolin erhalten. Da weder unzersetztes Dibromanilin noch viel Nitrobenzol gewonnen wurde, erschien die Annahme gerechtfertigt, es könnten die auf Zusatz von Natronlauge abgeschiedenen Massen Paradibromchinolin mit niedergerissen haben, welches

von denselben mechanisch eingehüllt und so der auflösenden Wirkung des Aethers unzugänglich geworden war. Die harzartigen Massen wurden mit Salzsäure erwärmt, und die salzsaure Lösung, nachdem sie vom ungelösten Harz durch Filtration getrennt worden war, mit Kaliumbichromatlösung gekocht. Durch Zusatz von Natronlauge, Extraction des erhaltenen Niederschlags mit Alkohol nach dem Auswaschen mit Wasser wurde dann noch eine reichliche Menge Dibromchinolin erhalten.

Unter Berücksichtigung der bei der ersten Darstellung des Dibromchinolins gemachten Erfahrungen wurde bei einer wiederholten Gewinnung desselben folgender Weg eingeschlagen. Das Gemenge von Dibromanilin, Nitrobenzol, Glycerin und Schwefelsäure wurde nach beendigter Reaktion in das 3—4fache Volumen Wasser gegossen. Die hierbei abgeschiedenen, harzigen Massen wurden, um das mit ihnen niedergefallene Dibromchinolin zu gewinnen, mit conc. Salzsäure gekocht. Die so erhaltene salzsaure Lösung wurde mit Thierkohle erhitzt, filtrirt, mit Kaliumbichromat nochmals kurze Zeit gekocht, dann erkalten lassen und mit einem Ueberschusse von Natronlauge behandelt. Durch Neutralisation mit Natronlauge in der Kälte und Zusatz von überschüssigem Natriumhydrat erreicht man, dass fast die Gesammtmenge des Chromhydroxyds, welches Dibromchinolin hartnäckig zurückhält, in die alkalische Lösung eingeht, während der Niederschlag Dibromchinolin neben geringen Mengen Chromhydroxyd und braungefärbten, organischen Substanzen enthält. Durch Auskochen dieses Niederschlages mit Alkohol, Filtration der alkoholischen Lösung und nachheriges Verjagen des Alkohols auf dem Wasserbade wurde so das

Dibromchinolin in grossen, noch ziemlich dunkel gefärbten Nadeln erhalten. Der grösste Theil der Verunreinigungen lässt sich entfernen durch Uebergiessen der Krystalle mit Alkohol, Abtropfenlassen desselben und mehrmalige Wiederholung dieser Operation. Zur Gewinnung reinen Dibromchinolins kann man nun die schon mehrfach erwähnte Methode anwenden, indem man das erhaltene, rohe Dibromchinolin zu öfteren Malen mit Kaliumbichromat etc. behandelt, oder mit wasserfreiem Cyankalium schmilzt. (S. S. 21.)

Die durch Eingiessen des Reaktionsgemisches in Wasser erhaltene, schwefelsaure Lösung wurde mit Thierkohle gekocht, filtrirt, erkalten lassen und hierauf genau so behandelt, wie die durch Extraction der harzartigen Massen mit conc. Salzsäure erhaltene Lösung.

Das salzsaure p-Dibromchinolin wurde gewonnen durch Einleiten von trockenem Chlorwasserstoffgas in eine Lösung von Dibromchinolin in wenig conc. Salzsäure. Aus dieser so erhaltenen Lösung schied sich das salzsaure Salz in durchsichtigen, breiten Prismen aus, welche beim Stehen über Natronkalk bald ihre Durchsichtigkeit verloren, indem sie Chlorwasserstoff abgaben. Zwei Chlorwasserstoffbestimmungen, nach der *Volhard*'schen Methode mit salzsaurem Dibromchinolin, welches ungefähr 8 Tage über Natronkalk aufbewahrt worden war, ausgeführt, lieferten folgende Resultate:

I. 0,1150 } g Substanz brauchten zur Ausfällung der
II. 0,1038 } Chlorwasserstoffsäure

I. 31,3 } ccm einer $^1/_{100}$ Normal-Silbernitratlösung
II. 28,0 } entsprechend

I. $31{,}3 \cdot 0{,}000365 = 0{,}0114245$ g HCl $= 9{,}93\%$
II. $28{,}0 \cdot 0{,}000365 = 0{,}01022$ g HCl $= 9{,}85\%$

während salzsaures Dibromchinolin ($C_9H_5Br_2N$. HCl) 11,28% HCl erfordert.

Kaltes Wasser bewirkt bereits eine vollständige Zerlegung des salzsauren Salzes in Chlorwasserstoff und freie Base. Versucht man, salzsaures Dibromchinolin aus absolutem Alkohol umzukrystallisiren, so scheidet sich nach dem Verdunsten des Alkohols freies Dibromchinolin aus.

Das pikrinsaure Salz, welches in schön gelben Nadeln krystallisirt, wurde gewonnen durch Versetzen einer ätherischen Lösung von Dibromchinolin mit einer wässerigen Pikrinsäurelösung. In dem Maasse als der Aether verdunstete, schied sich das Pikrat aus. Auch das pikrinsaure Salz erleidet durch Wasser eine Zersetzung in Pikrinsäure und Dibromchinolin.

Zum Zwecke der weiteren Untersuchung wurde die Platinchloriddoppelverbindung des chlorwasserstoffsauren Salzes dargestellt, indem in eine abgekühlte Lösung von Platinchlorid eine Lösung von Dibromchinolin in Salzsäure eingegossen wurde. Es entstand ein hellgelber, aus feinen Nadeln gebildeter Niederschlag, welcher, wie das Chromat, von der Lösung durch Absaugen mit Hülfe der Wasserluftpumpe getrennt und dann im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet wurde. 0,2882 g so getrockneter Substanz erfuhren bei längerem Erwärmen auf 100—105° keinen Gewichtsverlust. Der Niederschlag enthielt demnach kein Krystallwasser. Beim Glühen hinterliessen jene 0,2882 g 0,0572 g Pt.

	Berechnet:	Gefunden:
		Pt.
$(C_9H_5Br_2N . HCl)_2 . PtCl_4$	19,78%	19,85%

Auch bei der Platinchloriddoppelverbindung bewirkt Wasser eine Spaltung, indem sich Dibromchinolin abscheidet, während Platinchlorid und Salzsäure in die wässerige Lösung eingehen.

Behufs Ermittlung der einzelnen Bestandtheile des Paradibromchinolins wurde zunächst eine Brombestimmung (nach der *Carius*'schen Methode) ausgeführt durch mehrstündiges Erwärmen mit Salpetersäure (vom spez. Gew. 1,5) und festem Silbernitrat auf 270°.

0,2156 g Substanz lieferten 0,2802 g Ag_2Br_2 und 0,0018 g Ag.

	Berechnet:	Gefunden:
		Br.
$C_9H_5Br_2N$	55,75%	55,92%

Bei der Verbrennung mit Bleichromat und Kupferoxyd (bei Anwendung von Silber- und Kupfer-Spiralen) lieferten 0,1778 g Substanz 0,0322 g Wasser und 0,2462 g CO_2.

	Berechnet:	Gefunden:
$C_9H_5Br_2N$	C = 37,63%	37,77%
	H = 1,74%	2,01%

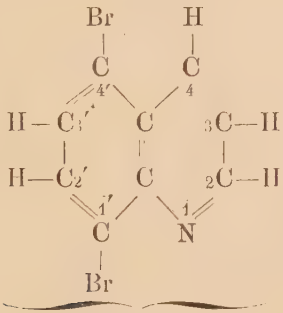
0,3604 g Substanz ergaben bei der Stickstoffbestimmung (nach Dumas) 16,2 ccm N bei 20,8° C und 748,5 mm Druck.

	Berechnet:	Gefunden:
		N.
$C_9H_5Br_2N$	4,88%	5,09%

Die vollständige Analyse des Paradibromchinolins führte demnach zu folgenden Zahlen:

			Berechnet für $C_9H_5Br_2N$	Gefunden: I.	II.	III.
C_9	= 108	=	37,63%	37,77	—	—
H_5	= 5	=	1,74%	2.01	—	—
N	= 14	=	4,88%	—	5,09	—
Br_2	= 160	=	55,75%	—	—	55,92
	287		100,00%			

Die Constitution des Paradibromchinolins ist durch die Synthese festgestellt und wird durch folgendes Schema versinnlicht:



Paradibromchinolin.

Vergleich des p-Dibromchinolins mit dem m- und α-Dibromchinolin.

Die Verschiedenheit des p-Dibromchinolins und des von *La Coste* [1]) dargestellten Metadibromchinolins (Fp. 101°) geht schon aus der Synthese hervor.

Da α-Dibromchinolin schmolz (nicht constant) bei 124—126°, krystallisirte ebenfalls in farblosen Nadeln und zeichnete sich durch die Unbeständigkeit seiner Salze aus. Ob die erhaltene Verbindung identisch ist mit dem von *La Coste* dargestellten α-Dibrom-

[1]) La Coste, Ber. XV. 559.

chinolin musste am sichersten der direkte Vergleich der beiden Verbindungen ergeben. Zu diesem Zwecke wurden gleiche Molekule Chinolinchlorhydrat und Brom in zugeschmolzenen Röhren längere Zeit auf 180° erhitzt. Das erhaltene Reaktionsgemenge wurde in der von *La Coste* angegebenen Weise mit verd. Salzsäure erwärmt, dann in Wasser gegossen, wobei sich die höher gebromten Chinoline nebst etwas Dibromchinolin abschieden. Zur Gewinnung des Dibromchinolins selbst wurde ein anderer Weg eingeschlagen, indem die salzsaure Lösung, anstatt dieselbe mit Aether zu extrahiren, mit geringen Mengen Natronlauge versetzt wurde, dass sie noch sauer reagirte. Das Dibromchinolin schied sich dabei fast vollständig aus. Zur Reindarstellung wurde es in Salzsäure gelöst, und die salzsaure Lösung mit Kaliumbichromat etc. in analoger Weise behandelt, wie beim Paradibromchinolin. Aus alkoholischer Lösung schied sich das α-Dibromchinolin in rein weissen, langen Nadeln aus, welche bei 128° schmolzen, und welche bei der Behandlung ihrer salzsauren Lösung mit Platinchlorid und Kaliumbichromat Niederschläge lieferten, welche den beim p-Dibromchinolin erhaltenen in ihrem Aussehen vollständig glichen, so dass man wohl geneigt sein konnte, die beiden Verbindungen für identisch zu halten. Ein näherer Vergleich liess jedoch in dem Verhalten der beiden Verbindungen Unterschiede erkennen, welche die Verschiedenheit des α- nnd p-Dibromchinolins zur Genüge darthun.

Ein wesentlicher Unterschied besteht in dem Verhalten der beiden chromsauren Salze gegen kochendes Wasser. Während p-Dibromchinolinchromat bereits beim Aufkochen mit Wasser zersetzt wurde in

Chromsäure und freies Dibromchinolin, gelang es, das chromsaure α-Dibromchinolin aus heissem Wasser umzukrystallisiren durch Aufkochen mit Wasser und rasches Filtriren. (Bei längerem Kochen wird auch das α-Dibromchinolinchromat zersetzt.) Aus der wässerigen Lösung krystallisirte das chromsaure α-Dibromchinolin in schön orangerothen Nadeln. 0,0550 g des (im Exsiccator bis zu constantem Gewicht) getrockneten Chromates hinterliessen beim Glühen 0,01045 g Chromoxyd.

	Berechnet:	Gefunden:
	Cr_2O_3	
$(C_9H_5Br_2N.)_2H_2Cr_2O_7$	19,19%	19,00%

Das α-Dibromchinolin besitzt demnach stärker basische Eigenschaften, wie das p-Dibromchinolin, wennschon es selbst eine sehr schwache Base ist.

Die stärker basische Natur des α-Dibromchinolins zeigte sich auch beim Vergleich seines salzsauren Salzes mit dem des p-Dibromchinolins. Das salzsaure α-Dibromchinolin wurde in analoger Weise wie das p-Dibromchinolinchlorhydrat gewonnen durch Einleiten von trockenem Chlorwasserstoffgas in eine Lösung des Dibromchinolins in wenig conc. HCl. Zum Unterschiede vom salzsauren p-Dibromchinolin, welches in breiten, durchsichtigen Prismen auskrystallisirte, schied sich das α-Dibromchinolinchlorhydrat aus der salzsauren Lösung in Form derber Krystallkörner ab. Wie oben (S. S- 12) bereits erwähnt wurde, gibt das salzsaure p-Dibromchinolin leicht Chlorwasserstoff ab. So lieferte ein Salz, welches 8 Tage über Natronkalk aufbewahrt worden war, nur 9.93% HCl, während die Theorie 11,28% verlangt. Eine Chlorwasserstoffbestimmung, mit einem Salze, welches 4 Wochen über

Natronkalk gestanden hatte, ausgeführt, ergab folgende Zahlen:

0.1530 g Salz verbrauchten zur Ausfällung der Chlorwasserstoffsäure 25,8 ccm einer $^1/_{100}$ Normal-$Ag_2(NO_3)_2$-Lösung entsprechend (25,8 . 0,000365) = 0,009417 g HCl = 6,15%.

Die Untersuchung des salzsauren α-Dibromchinolins, welches ebenfalls 4 Wochen über Natronkalk aufbewahrt worden war, führte zu folgenden Resultaten:

I. 0,1250 } g Substanz erforderten zur Ausfällung der
II. 0,1325 } Chlorwasserstoffsäure

I. 38,2 } ccm einer $^1/_{100}$ Normal-Silbernitratlösung
II. 40,1 } entsprechend

I. 38,2 . 0,000365 = 0,013943 g HCl = 11,15%
II. 40,1 . 0,000365 = 0,0146365 g HCl = 11,05%

gegen 11,28% der Theorie.

Das α-Dibromchinolin unterscheidet sich demnach wesentlich vom p-Dibromchinolin durch die grössere Beständigkeit seines salzsauren Salzes. Durch Wasser wird auch das α-Dibromchinolinchlorhydrat leicht zersetzt in Salzsäure und freie Base.

Zum weiteren Vergleich der beiden Dibromchinoline wurde versucht, aus denselben das Jodmethyladditionsprodukt darzustellen, wie dies *La Coste*[1]) beim α-Dibromchinolin bereits mit Erfolg ausgeführt hat. Zu diesem Zwecke wurden gleiche Mengen von α- und p-Dibromchinolin mit den gleichen Quantitäten Jodmethyl in zugeschmolzenen Röhren auf 100° erwärmt. Schon nach kurzer Zeit setzte sich am Boden der Röhre, welche das α-Dibromchinolin enthielt, eine braunrothe, krystallinische Masse ab, während sich aus der Lösung des p-Dibromchinolins in Jodmethyl, selbst bei

[1]) La Coste Ber. XV. 191.

mehrstündigem Erwärmen auf 100° keine Spur eines Niederschlages abschied. Nach dem Verdunsten des überschüssigen Jodmethyls wurde das Reaktionsprodukt aus α-Dibromchinolin und Jodmethyl mit Aether, in welchem es unlöslich ist, gewaschen und nach dem Trocknen mit Wasser gekocht. Aus der filtrirten, wässerigen Lösung schied sich beim Erkalten die Jodmethylverbindung in rothgelben Nadeln ab, wie dies auch *La Coste* (l. c.) beobachtet hat.

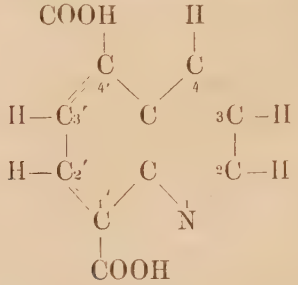
Aus dem Reaktionsprodukt aus p-Dibromchinolin und Jodmethyl schieden sich bei freiwilliger Verdunstung des Jodmethyls braungefärbte Krystalle aus, welche beim Behandeln mit Aether in Lösung gingen und aus der ätherischen Lösung in Form langer Nadeln sich ausschieden. Diese zeigten den Schmelzpunkt 127—129° und erwiesen sich als unverändertes p-Dibromchinolin. Auch das Verhalten der beiden Dibromchinoline gegen Jodmethyl ist ein so verschiedenes, dass die Verschiedenheit beider Verbindungen wohl kaum einem Zweifel unterliegt.

Versuch zum Austausch der Bromatome im Paradibromchinolin gegen Cyangruppen.

Die Festigkeit, mit welcher die Halogenatome in den im Benzolkern halogensubstituirten Chinolinen gebunden sind, wie z. B. im p-Bromchinolin[1]), liess schon von vornherein erwarten, dass sich ein Austausch der Bromatome im p-Dibromchinolin, wenn überhaupt, so doch äusserst schwer bewerkstelligen lassen wird. Es sollte hauptsächlich versucht werden, an Stelle der beiden Bromatome des p-Dibromchinolins in den Atom-

[1]) La Coste Ber. XV. 559.

complex des Chinolins Cyangruppen einzuführen, um so zu einem Chinolindicyanür und aus diesem zu einer Chinolindicarbonsäure zu gelangen, deren Constitution durch folgendes Schema symbolisch dargestellt wird:



Diese, vielleicht als Chinolinbenzo-p-Dicarbonsäure zu bezeichnende, Säure könnte möglicherweise mit Vortheil Verwendung finden, zu entscheiden, ob die von *Schlosser* und *Skraup*[1]) zuerst dargestellte Metachinolinbenzcarbonsäure eine wirkliche Metaverbindung (N:$COOH_{1:2'}$) ist, oder vielmehr eine solche, in welcher die COOH-Gruppe zum Stickstoff in der Stellung 4′ : 1 sich befindet. Durch Abspaltung von Kohlensäureanhydrid aus der dem Stickstoff benachbarten COOH-gruppe der Chinolinbenzo-p-Dicarbonsäure würde eine Säure entstehen, welche die COOH-Gruppe zum Stickstoff in der Stellung 4′ : 1 enthielte. Durch direkten Vergleich dieser Säure mit *Skraup's* Metachinolinbenzcarbonsäure liesse sich dann leicht eine Entscheidung in Bezug auf Identität oder Verschiedenheit der beiden Verbindungen treffen.

p-Dibromchinolin wurde mit der mehrfachen Menge von gut getrocknetem Cyankalium in einem Retörtchen (aus schwer schmelzbarem Glas) zunächst im Oelbad

[1]) Schlosser und Skraup Monatshefte f. Chem. II. 519.

auf 250°, und dann über freiem Feuer erhitzt. Dabei ging eine ölige Flüssigkeit über, welche im Retortenhalse sofort zu einer Krystallmasse erstarrte. Die Krystalle wurden in heissem, absolutem Alkohol gelöst, und beim Erkalten der alkoholischen Lösung schieden sich farblose, lange Nadeln aus, welche bei 127—128° schmolzen und sich durch ihr ganzes Verhalten als Dibromchinolin zu erkennen gaben. Die Behandlung mit Cyankalium führte demnach nicht zur Bildung des gewünschten Cyanürs, dagegen liess sie sich, worauf bereits oben (S. S. 12) hingewiesen wurde, mit Vortheil zur Gewinnung reinen Dibromchinolins anwenden. Behandelt man rohes Dibromchinolin in der angegebenen Weise mit Cyankalium, so gelingt es, in kurzer Zeit reines Dibromchinolin zu gewinnen. Beim directen Erhitzen des Gemenges von rohem Dibromchinolin und Cyankalium über freiem Feuer gehen stets braungefärbte Substanzen mit über, und es empfiehlt sich deshalb, der Destillation über freiem Feuer das Erhitzen im Oelbade vorausgehen zu lassen.

Die erwähnte Chinolinbenzo-p-Dicarbonsäure liesse sich vielleicht aus Amidoterephtalsäure mit Hülfe der *Skraup*'schen Synthese erhalten.